

# 紫外光驱动微纳结构薄膜的气敏特性研究

苏星松<sup>1,2</sup>, 周飞<sup>1</sup>, 许宗珂<sup>1</sup>, 李圆圆<sup>1</sup>, 段国韬<sup>1</sup>

(1. 中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室 合肥 230031; 2. 中国科学技术大学研究生院科学岛分院 合肥 230026)

**【摘要】**采用基于有机模板的溶液浸渍-无损转移法制备ZnO微纳多孔有序薄膜,研究了在不同紫外光强度照射下和不同尺寸孔径的ZnO微纳多孔有序薄膜对NO<sub>2</sub>气敏性能的影响。结果表明,以500 nm聚苯乙烯(PS)球为模板制备的ZnO微纳多孔薄膜传感器,在0.35 mW/cm<sup>2</sup>紫外光照射下具有较高的灵敏度、较快的响应和恢复时间。随着紫外光强度的增强和孔径尺寸的增大,ZnO微纳多孔薄膜传感器的灵敏度降低;且在紫外光照射下ZnO微纳有序多孔薄膜对乙醇、甲醛、H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>等气体具有很好的选择性。

**关键词** 气敏性能; 微纳有序多孔薄膜; 灵敏度; 紫外光; ZnO

**中图分类号** O484 **文献标志码** A **doi**:10.3969/j.issn.1001-0548.2017.04.024

## Progress in Research on NO<sub>2</sub> Gas Sensing Properties of ZnO Micro/Nanoporous Array Thin Films Under UV Irradiation

SU Xing-song<sup>1,2</sup>, ZHOU Fei<sup>1</sup>, XU Zong-ke<sup>1</sup>, LI Yuan-yuan<sup>1</sup>, and DUAN Guo-tao<sup>1</sup>

(1. Key Lab of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences Hefei 230031;

2. Science Island Branch, Graduate School of University of Science and Technology of China Hefei 230026)

**Abstract** Zinc oxide (ZnO) micro/nanoporous array thin film-based gas sensors were prepared by the organic template-based solution dipping—monolithic transfer strategy. The research focuses on nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) gas sensing properties of different aperture sizes of ZnO micro/nanoporous array thin films under UV irradiation with different intensity. The results show that ZnO micro/nanoporous array thin film can be obtained by 500 nm polystyrene (PS) as template, the film-based sensor has high sensitivity and fast response and recovery time when the intensity of UV light is 0.35 mW/cm<sup>2</sup>. This kind of sensor shows good anti-disturbance to the other gases, such as acetone, formaldehyde, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>.

**Key words** gas sensing properties; micro/nanoporous; sensitivity; UV light; ZnO

氮氧化物(主要是NO<sub>2</sub>和NO)是典型的大气污染物,主要来源于汽车尾气的排放<sup>[1]</sup>,对环境和人体有着极大的危害。为了对大气中的氮氧化物进行实时监测和控制汽车尾气中氮氧化物的浓度,很多研究人员致力于NO<sub>x</sub>传感器的开发与研究<sup>[2-3]</sup>。目前,金属氧化物半导体气体传感器具有体积小、成本低廉等优点,能够简便地监测空气中的NO<sub>2</sub>,易实现仪器的自动化和微型化<sup>[4-8]</sup>。

传统的半导体氧化物气体传感器,为了获得高灵敏度和快速响应恢复,研究人员采用加热方式,使传感器在较高温度环境下工作。但加热系统不仅会增加器件功耗,也容易引爆可燃性气体,带来安

全隐患。有研究发现紫外光是代替加热实现室温检测的有效方法。文献[9]发现,在室温下紫外光照用Au修饰ZnO薄膜可以加快对NO<sub>2</sub>的响应,缩短恢复时间。文献[10]研究了基于SnO<sub>2</sub>修饰ZnO纳米棒的气体传感器在紫外光照射下可实现对500 ppb NO<sub>2</sub>的检测,并且具有较快的响应和恢复时间。纵观文献可知,敏感膜的制备大多数采用较复杂的物理方法,如人工刷涂法、丝网印刷等;而且物理方法制备的敏感膜通常不太稳定。基于此,本文研究了以前驱体溶液为介质,将胶体晶体转移到传感器基底上,获得气敏传感器器件。通过调节胶体球的直径,实现对灵敏度和反应时间的控制,而且膜的均匀性和

收稿日期: 2016-09-13; 修回日期: 2017-03-06

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(11674320, 51471161); 国家重点研发计划(2016YFC0201103); 中国科学院青年创新促进优秀会员项目(QYZDB-SSW-JSC017); 中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDB-SSW-JSC017); 安徽省杰出青年科学基金(1408085J10)

作者简介: 苏星松(1988-),男,博士生,主要从事紫外光增强型气体传感器方面的研究。

实验重复性较好<sup>[11-12]</sup>。本文采用基于有机模板的溶液浸渍-无损转移法制备了ZnO微纳有序多孔薄膜传感器,研究了在不同紫外光强度照射下和不同尺寸孔径的ZnO微纳有序多孔薄膜对NO<sub>2</sub>气敏特性影响。

## 1 实验部分

### 1.1 敏感膜和传感器制作

采用有机模板溶液浸渍-无损转移的合成方法,实现传感器器件上的薄膜原位生长,具体步骤如图1所示。首先将所预制在玻璃衬底上的单层胶体晶体模板浸入0.1 mol/L的醋酸锌水溶液中,则单层胶体模板可以逐渐脱离玻璃衬底并整体漂浮在溶液表面(B,C);然后将此漂浮的胶体模板转移至传感器基底上,并使之良好覆盖其上。此时,胶体球之间的孔隙由于毛细作用而充满着前驱体溶液(D);接着,经过相应的干燥(100~120℃)处理,有机胶体球和基板之间由点接触变为面接触(E)。而溶剂的充分挥发,将使胶体晶体中的孔隙及其与基板间的空隙产生析出物;进而在更高温度热处理(400℃或以上)烧掉有机胶体球,最后在传感器基底上剩下ZnO微/纳有序多孔薄膜,构成薄膜器件(F)。

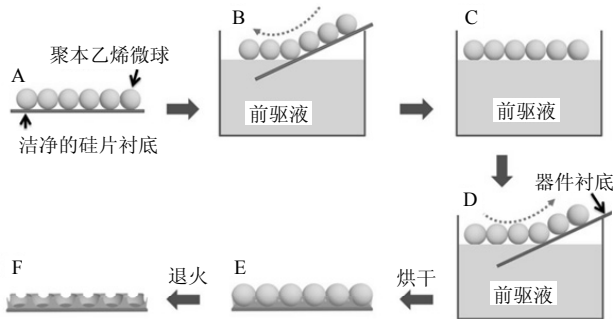


图1 传感器基底上合成氧化锌微纳有序多孔薄膜的示意图

### 1.2 气敏性能测试

传感器气敏性能的测试采用静态配气法,将传感器放入18 L测试箱中,用波长为365 nm的紫外光灯(CEL-LED100)直射测试样品。传感器器件的电压通过安捷伦电源表(U3606A, U8002A)来监控,测试数据通过控制Labview软件来收集。通过测试与传感器串联负载电阻上的电压来反应传感器的气敏特性。定义传感器的灵敏度为 $S=R_g/R_a$  (氧化性气体)或 $S=R_a/R_g$  (还原性气体), $R_g$ 表示传感器与气体作用后的电阻值, $R_a$ 表示传感器在空气中的电阻值。

## 2 结果和讨论

### 2.1 结构与形貌表征

图2为不同尺寸孔径的微纳有序多孔薄膜的XRD图谱。图示表明,微纳有序多孔薄膜是由纤锌矿结构的ZnO构成,具有良好的结晶性。

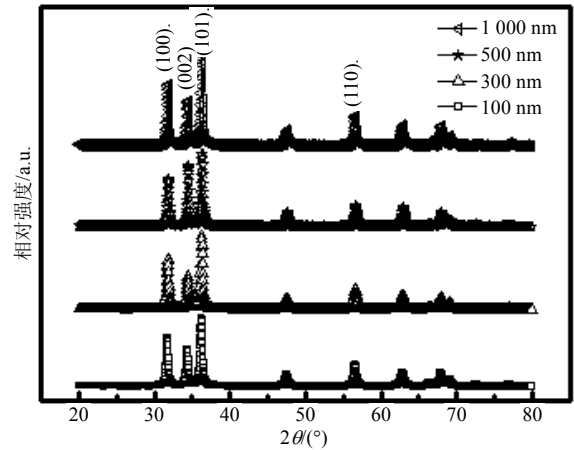


图2 氧化锌微纳有序多孔薄膜的XRD图谱

图3为ZnO不同尺寸孔径的微纳有序多孔薄膜的SEM图,图3b为高倍数的SEM图。从图中可知,以100、300、500和1 000 nm PS球为模板制备的多孔薄膜是由ZnO纳米颗粒组成,其孔在薄膜上均匀分布。随着PS球直径的增大,薄膜的孔径也随之增大。从高倍数SEM照片可看出,薄膜的孔由正六边形组成。这种薄膜不仅膜厚有较好的均匀性,而且薄膜上孔的分布也很均匀,这就确保了薄膜各部分性质的均一性。

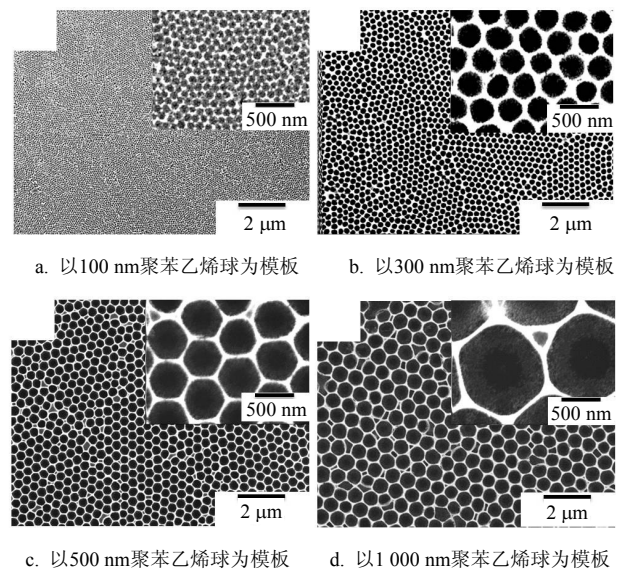


图3 以不同尺寸PS球为模板制备ZnO微纳有序多孔薄膜的SEM图

2.2 孔径尺寸对气敏特性影响

图4为在紫外光强度 $0.35 \text{ mW/cm}^3$ 条件下, 以不同尺寸PS球为模板制备氧化锌微纳有序多孔薄膜传感器对 $\text{NO}_2$ 气敏特性测试曲线。从图中可知, 在室温下, 紫外光照射不同尺寸的微纳多孔有序薄膜对不同浓度的 $\text{NO}_2$ 都有响应。随着 $\text{NO}_2$ 浓度的增加, 微米有序多孔薄膜传感器的灵敏度增大。随着薄膜孔径尺寸的不断增大, 灵敏度先上升, 达到峰值后再下降。以 $20 \text{ ppm NO}_2$ 浓度为例, 随着孔径尺寸的增大, 灵敏度增大, 以直径为 $500 \text{ nm}$ 的PS球为模板制备的氧化锌微纳有序多孔薄膜达到最高的灵敏度, 为 $4.5$ 。但随着孔径尺寸的不断增大, 微纳有序多孔薄膜的灵敏度反而降低。这与孔径大小和 $365 \text{ nm}$ 的紫外光波长有关。以 $500 \text{ nm}$ 的PS为模板制备的多孔薄膜, 孔径大小在 $300\sim 400 \text{ nm}$ 之间, 这与紫外光波长相当。当紫外光照射多孔薄膜时, 紫外光与孔径之间产生限光效应, 更大效率的利用光源, 产生更多的空穴-电子对, 进而提高薄膜的灵敏度。

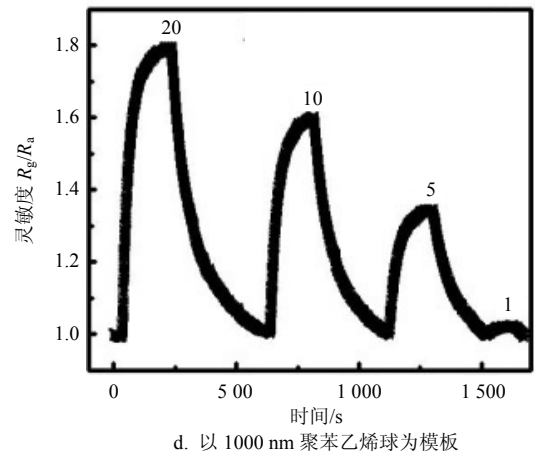
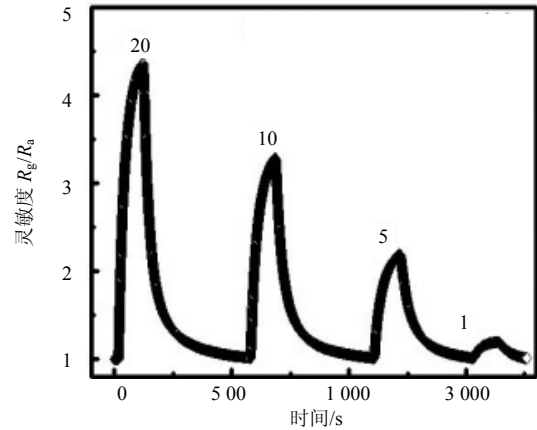
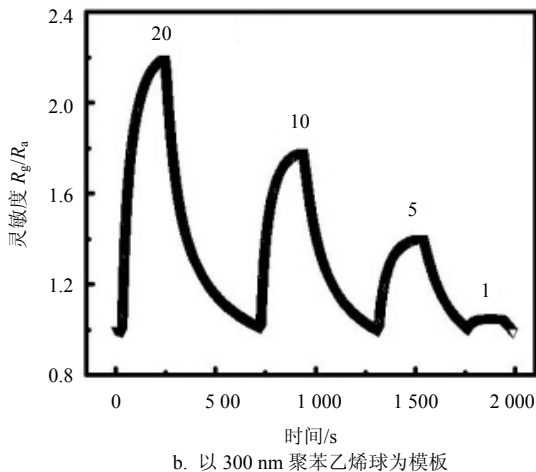
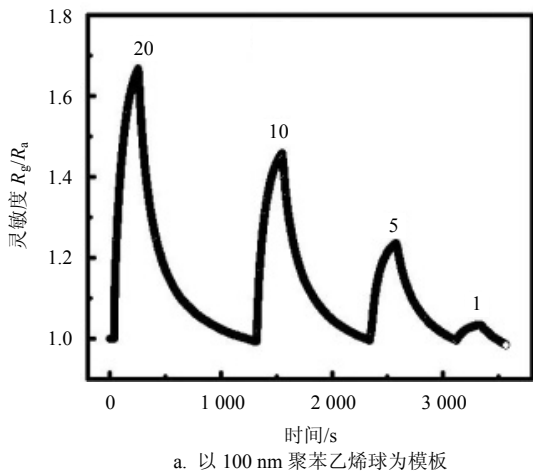


图4 以不同尺寸PS球为模板制备氧化锌微纳有序多孔薄膜传感器对 $\text{NO}_2$ 气敏特性的测试曲线

2.3 紫外光强对气敏特性影响

图5为在不同紫外光强照射下以直径为 $500 \text{ nm}$ 的PS球为模板制备氧化锌微纳有序多孔薄膜传感器对 $\text{NO}_2$ 气敏特性的测试曲线。从图5a中可知, 无紫外光照的ZnO微纳有序多孔薄膜对 $\text{NO}_2$ 具有很高的灵敏度, 但响应时间和恢复时间都很长, 甚至不能恢复。这是因为在无紫外光照时, 随着 $\text{NO}_2$ 与表面的吸附氧反应增多, 吸附氧的数量减少, 没有新的电子-空穴对的产生, 导致敏感材料的中毒现象。从图5b~图5d中可知, 随着紫外光强的增大, ZnO微纳有序多孔薄膜的灵敏度减小。以 $\text{NO}_2$ 浓度为 $20 \text{ ppm}$ 为例, 在紫外光照强度分别为 $0.35$ 、 $0.6$ 、 $0.85 \text{ mW/cm}^3$ 时, 薄膜的灵敏度分别为 $4.5$ 、 $2.6$ 、 $2.3$ 。并且, 在不同的紫外光强下, ZnO微纳有序多孔薄膜都具有良好的响应时间和恢复时间。

表1为在不同紫外光强照射下以直径为 $500 \text{ nm}$ 的PS球为模板制备ZnO微纳有序多孔薄膜传感器对 $20 \text{ ppm NO}_2$ 的气敏特性比较。从表中分析可知, 紫外光强度对薄膜的响应时间和恢复时间影响较大。随着紫外光强度的增强, 会缩短薄膜的响应时间和恢复时间。

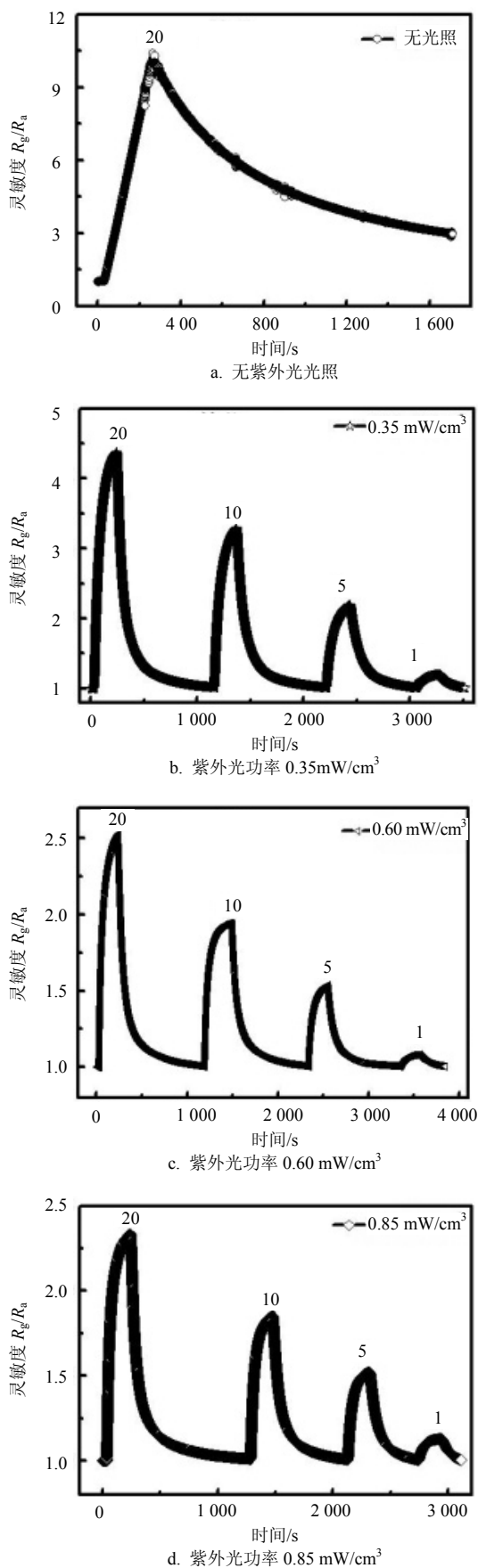


图5 以直径为500 nm的PS球为模板制备ZnO微纳有序多孔薄膜传感器对 $\text{NO}_2$ 气敏特性测试曲线

表1 以直径为500 nm的PS球为模板制备ZnO微纳有序多孔薄膜传感器对20 ppm  $\text{NO}_2$ 的气敏特性比较

紫外光功率/ $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$	灵敏度 $\frac{R_g}{R_a}$	响应时间/s	恢复时间/s
0	10.2	>230	>1 000
0.35	4.5	75	125
0.60	2.6	60	120
0.85	2.3	50	75

## 2.4 选择性测试

图6为在 $0.35 \text{ mW/cm}^3$ 的紫外光照射下以直径为500 nm的PS球为模板制备ZnO微纳有序多孔薄膜传感器对不同气体的灵敏度比较。从图中分析可知,在紫外光照射下,氧化锌微纳有序多孔薄膜对其他气体浓度为20 ppm时的测试几乎没有响应或灵敏度较低。说明在室温下紫外光照射的微纳有序多孔薄膜具有很好的选择性,这对传感器在实际环境中的检测应用具有重要意义。

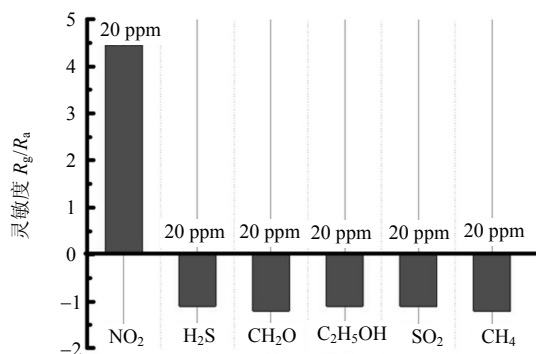


图6 以直径为500 nm的PS球为模板制备ZnO微纳有序多孔薄膜传感器在紫外光照射下对不同气体的灵敏度比较

## 3 结束语

微纳结构有序多孔薄膜具有很好的均匀性和实验重复性,可实现对灵敏度和响应时间的控制。在紫外光激发下,以PS球为模板制备ZnO微纳多孔薄膜的气体传感器可以在室温下工作,具有较高的灵敏度和较快的响应和恢复时间,且ZnO微纳有序多孔薄膜对其他气体具有很好的选择性。因此,紫外光激发微纳有序多孔薄膜为气体传感器的低功耗和小型化提供了新的技术途径。

然而对紫外光激发气体传感器的研究处于起步阶段,缺乏系统深入的研究。紫外光激发型气体传感器也存在一些不足,如光生电子空穴对的快速复合限制了敏感材料活性的增强,从而限制了在室温或低温下敏感特性的进一步提高。仍需进一步研究在紫外光激发微纳有序多孔薄膜的气敏性能及其他影响因素,深入探究其敏感机制,改进实验方法,严格控制气敏传感器测试的条件。结合具体的应用

环境研究不同类型的气敏传感器, 不能一味地追求高灵敏、快响应等性能。还需开发设计低成本的气敏传感器, 这样才能广泛应用于工业和民用行业。

### 参 考 文 献

- [1] TAMAKI J. High sensitivity semiconductor gas sensors[J]. *Sensor Letters*, 2005, 3(2): 89-98.
- [2] PARK C O, FERGUS J W, MIURA N, et al. Solid-state electrochemical gas sensors[J]. *Ionics*, 2009, 15(3): 261-284.
- [3] FERGUS J W. Materials for high temperature electrochemical NO<sub>x</sub> gas sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 38(24): 652-663.
- [4] 徐毓龙, HEILAND G. 金属氧化物气体传感器(I)[J]. *传感技术学报*, 1996, 1(3): 63-67.  
XU Yu-long, HEILAND G. Metal-oxide gas sensors(I)[J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 1996, 1(3): 63-67.
- [5] PARK S, AN S, MUN Y, et al. UV enhanced NO<sub>2</sub> sensing properties of Pt functionalized Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2013, 34(6): 1632-1636.
- [6] PARK S, KO H, LEE S, et al. Light-activated gas sensing of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-core/ZnO-shell nanobelt gas sensors[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 570: 298-302.
- [7] SABOORA F H, UEDA T, KAMADA K, et al. Enhanced NO<sub>2</sub> gas sensing performance of bare and Pd-loaded SnO<sub>2</sub> thick film sensors under UV-light irradiation at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B*, 2016, 223: 429-439.
- [8] NARENDAR G, ARUN K S, SUMITA S, et al. Multifunctional Au-ZnO plasmonic nanostructures for enhanced UV photodetector and room temperature NO sensing devices[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6483(4): 1-9.
- [9] MUN Y, PARK S, AN S, et al. NO<sub>2</sub> gas sensing properties of Au-functionalized porous ZnO nanosheets enhanced by UV irradiation[J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 8615-8622.
- [10] LU Ge-yu, XU Jing, SUN Jian-bo, et al. UV-enhanced room temperature NO<sub>2</sub> sensor using ZnO nanorods modified with SnO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 162: 82-88.
- [11] XU Z K, DUAN G T, LI Y, et al. CuO-ZnO micro/nanoporous array-film-based chemosensors: New sensing properties to H<sub>2</sub>S[J]. *Chemistry a European Journal*, 2014, 20: 1-8.
- [12] ZHANG H W, DUAN G T, LIU G Q, et al. Layer-controlled synthesis of WO<sub>3</sub> ordered nanoporous films for optimum electrochromic application [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 2460-2468.

编辑 叶芳